

fr1476073/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1967:29506 CAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 66:29506  
ORIGINAL REFERENCE NO.: 66:5683a,5686a  
ENTRY DATE: Entered STN: 12 May 1984  
TITLE: Fire-resistant epoxy resin compositions  
PATENT ASSIGNEE(S): Shell Internationale Research Maatschappij N. V.  
SOURCE: Neth. Appl., 18 pp.  
CODEN: NAXXAN  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Dutch  
INT. PATENT CLASSIF.: C08G  
CLASSIFICATION: 36 (Plastics Manufacture and Processing)  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
NL 6604673		19661010	NL 1966-4673	19660407
FR 1476073			FR	
<--				
GB 1077910			GB	
US 3355511		19671128	US 1965-447091	19650409
US 3385908		19680528	US 1965-447057	19650409
PRIORITY APPLN. INFO.:			US	19650409

PATENT CLASSIFICATION CODES:

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
NL 6604673	IC	C08G
	IPCI	C08G
	IPCR	C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-24 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-06 [I,A]; C08G0059-22 [I,A]; C08G0059-30 [I,A]
US 3355511	IPCR	C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-24 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-06 [I,A]; C08G0059-22 [I,A]; C08G0059-30 [I,A]
	NCL	525/527.000; 523/427.000; 528/097.000; 549/559.000; 568/348.000; 568/374.000; 568/433.000; 568/445.000; 568/719.000
US 3385908	IPCR	C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-24 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-06 [I,A]; C08G0059-22 [I,A]; C08G0059-30 [I,A]
	NCL	528/097.000; 523/448.000; 528/098.000; 528/101.000; 528/113.000; 549/559.000; 568/719.000

ABSTRACT:

Flameproof epoxy resins were prepd. from a glycidyl ether of a 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ene-substituted bisphenol and a glycidyl polyether of bisphenol A. Thus, 1200 g. phenol was treated with 194.9 g. 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxaldehyde in the presence of HCl gas at 50.degree. and then at 80-90.degree. to give 92% bis(hydroxyphenyl) (1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)methane, which (150 g.) was refluxed with 600 g. epichlorohydrin, 180 g. MeOH, and 40 g. water with addn. of 50% NaOH, excess epichlorohydrin distd. off, and treated with 600 ml. MeCOCH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub> and 500 ml. 5% aq. NaOH under reflux for 30 min. to give 162 g. diglycidyl polyether with mol. wt. 620 and epoxy equiv. 0.310.

Similarly, a glycidyl polyether of mol. wt. 642 and epoxy equiv. 0.282 was prepd. from 4-(1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-2-butanone.

The two glycidyl polyethers (50 parts each) were mixed with 50 parts of a glycidyl polyether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane of mol. wt. 380 and epoxy

equiv. 0.52-0.55 and 22 parts m-phenylenediamine, stirred 1 hr. at 100.degree.,

and heated 24 hrs. at 180.degree. to give hard, rigid, nonflammable resins with

a deformation temp. of 190-5.degree.. When only the glycidyl polyether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane was used, the softening temp. was 150-60.degree. and the product was flammable. The prepn. of

[4-(glycidyloxy)phenyl](1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-[4-

(glycidyloxy)-3-(hydroxymethyl)phenyl]methane was also described.

REPUBLICQUE FRANÇAISE

**MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE**

## SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

**P.V. n° 56.905**

**N° 1.476.073**

**Classification internationale :**

**C 08** g

**Résine époxyde retardant la propagation des flammes.**

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V. résidant aux Pays-Bas.

**Demandé le 7 avril 1966, à 16<sup>h</sup> 1<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 27 février 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 14 du 7 avril 1967.)

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 9 avril 1965, sous les n<sup>os</sup> 447.057 et 447.091, au nom de M. Carl G. SCHWARZER.)

La présente invention concerne une résine époxyde exerçant un effet retardateur sur la propagation des flammes.

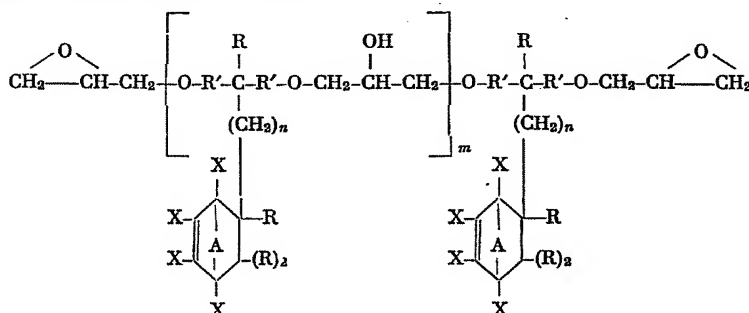
On sait que les éthers époxydes liquides obtenus en faisant réagir les phénols polyhydriques sur les époxydes contenant un halogène ou sur les dihélohydrines en milieu alcalin sont utilisés pour la fabrication de pièces moulées et de revêtements. Ces éthers époxydes après traitement par la chaleur donnent des polymères très durs, durables, d'une résistivité électrique excellente et inertes envers les produits chimiques. Ces polymères sont particulièrement intéressants pour la fabrication de pièces moulées et pour celle de revêtements protecteurs des surfaces exposées à l'humidité, à l'eau de mer, au soleil, à la chaleur, à l'action des produits chimiques, etc. Toutefois, ces polymères présentent, pour certaines applications, l'inconvénient résidant en ce que les résines époxydes cuites couramment employées — ainsi que la plupart des matières organiques — sont inflammables; cet inconvénient a empêché l'utilisation de ces résines de

s'étendre dans les applications pour lesquelles l'inflammabilité ou un effet retardateur sur la propagation des flammes est nécessaire, par exemple lorsqu'il s'agit de stratifiés, de pièces moulées ou de revêtements protecteurs pour équipements électroniques.

L'un des objets de la présente invention est un éther époxyde pouvant être cuit et donnant des résines ayant un effet retardateur sur la propagation des flammes.

Il a été observé qu'une résine époxyde cuite inflammable ou non propagatrice des flammes peut être obtenue en soumettant à l'action de la chaleur un mélange composé de 1° 10 à 80 % en poids d'un polyéther glycidyle d'un bis-phénol halobicycloheptényle et; 2° 90 à 20 % en poids d'un polyéther glycidyle du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane.

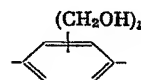
Les polyéthers glycidyliques des bis-phénol halobicycloheptényles du : 1° ci-dessus ont la formule générale suivante :



dans laquelle chaque  $R'$  est pris indépendamment dans le groupe constitué par les groupes,

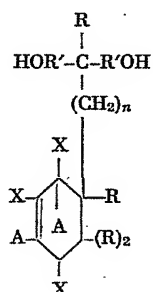


et les groupes phényléniques substitués au méthylol



dans lesquels  $\gamma$  est égal à 1 ou 2, chacun des R est pris indépendamment dans le groupe constitué par l'hydrogène et les groupes alcoyles porteurs de 1 à 4 atomes de carbone, X est le chlore ou le brome,  $n$  est un nombre entier de 0 à 6,  $m$  est un nombre de 0 à 10 et A est soit le groupe  $-CX_2-$  soit le groupe  $-CH_2-$ . Bien que dans une molécule isolée du polyéther  $m$  soit un nombre entier, les polyéthers tels qu'ils sont obtenus à partir des bis-phénols halobicycloheptényles correspondants ne sont en général pas des composés purs mais des mélanges de polyéthers glycidyliques ayant des valeurs de  $m$  différentes. Ceux de ces mélanges dans lesquels le monomère ( $m = 0$ ) prédomine sont préférés.

Les polyéthers glycidyliques ci-dessus sont obtenus par réaction d'un bis-phénol halobicycloheptényle de formule :



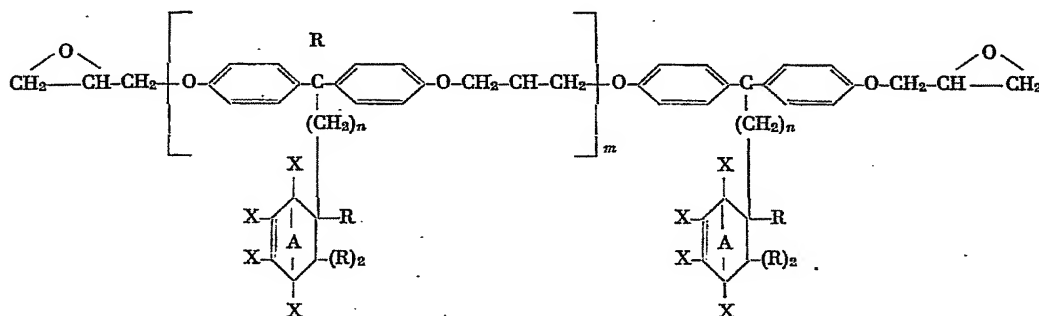
dans laquelle X, R', R, A et  $n$  ont les significations indiquées plus haut, avec une épichlorhydrine ou une dichlorhydrine (1,3 - dichloro - 2 - hydroxypropane) en milieu alcalin.

Les quantités de bis-phénol et d'épichlorhydrine

ou de dichlorhydrine mises en réaction varient suivant le type de produit que l'on désire obtenir. Si l'on désire obtenir le produit monomère préféré (celui dans lequel  $m = 0$ ), le bis-phénol et l'épichlorhydrine ou la dichlorhydrine mis en réaction le sont de préférence suivant des rapports molaires compris entre 1/4 et 1/8. Si l'on désire obtenir des éthers époxydes d'un poids moléculaire plus élevé ( $m > 0$ ), la quantité utilisée des composés donnant les époxydes est plus faible et les rapports molaires se situent entre 1/1,1 et 1/2.

L'alcalinité désirée pour le milieu de réaction du composé donnant le bis-phénol époxyde est obtenue par addition de composés alcalins tels que les hydroxydes de sodium ou de potassium, de préférence en léger excès stoechiométrique (par exemple par addition de plus d'une mole d'alcali par groupe OH du phénol), cette addition se faisant dans le mélange en réaction. De préférence, la réaction est conduite en chauffant le mélange en réaction à une température comprise entre 50 et 150 °C et de préférence entre 60 et 125 °C. Toutefois, elle peut être conduite, au choix, à une température supérieure, égale ou inférieure à la température ambiante.

L'eau qui se forme durant la réaction peut être éliminée au cours de cette réaction ou après sa terminaison. A la fin de la réaction, l'eau et les réactifs en excès sont, de préférence, éliminés par distillation, et le résidu est ensuite traité dans un solvant approprié, benzène par exemple, puis cette solution est filtrée pour en retenir le sel. Celui-ci peut ensuite être purifié par tout procédé approprié, extraction, distillation, etc. Les éthers glycidyliques des bis-phénols halobicycloheptényles préférés ont la formule ci-dessous :

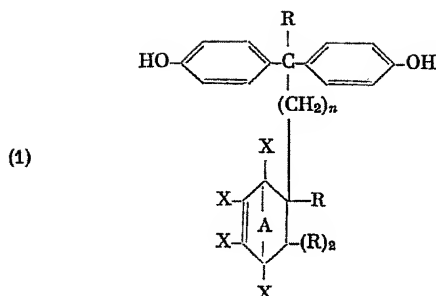


dans laquelle X, R, A,  $n$  et  $m$  ont les mêmes significations que ci-dessus; ces composés peuvent être préparés par réaction d'une épichlorhydrine ou d'une dichlorhydrine avec un bis-phénol halobicycloheptényle ayant la formule :

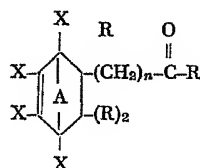
(Voir formule 1, page suivante)

dans laquelle X, R, A et  $n$  ont les mêmes significations que ci-dessus. Un composé préféré et représentatif de cette classe est l'éther diglycidyl du bis-(hydroxyphényl) - [1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,1) - 5 - heptène - 2] - méthane.

Les bis-phénols halobicycloheptényles de ce type peuvent être préparés par condensation d'un car-



bonyle bicyclique substitué par un halogène de formule :



par le phénol en présence d'un catalyseur acide. Cette condensation s'opère par condensation d'une molécule du carbonyle avec deux molécules du phénol en présence d'une quantité suffisante d'un acide fort, ainsi qu'il a été indiqué d'une façon générale par Martin, dans « The Chemistry of Phenolic Resins » (1956), et dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.602.821 et n° 2.602.822. Cette condensation peut s'obtenir à des températures comprises entre 45 et 140 °C, et, de préférence, entre 45 et 80 °C.

Les catalyseurs acides à utiliser de préférence sont les acides forts tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc. Lorsqu'on utilise l'acide chlorhydrique, la quantité employée doit être celle qui sature la solution, bien que des quantités plus faibles puissent produire la réaction désirée. Lorsqu'on utilise l'acide sulfurique, sa concentration peut varier entre de larges limites.

Les carbonyles bicycliques substitués par un halogène se préparent en faisant réagir l'un sur l'autre un tétra ou un hexa-halo-1,3-cyclopentadiène dont l'halogène est de préférence le chlore ou le brome, avec un alcénal inférieur (de préférence l'acroléine) ou avec un alcénone à égalité molaire. Les aldéhydes bicycliques substitués par un halogène et leur préparation sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.761.879 du 14 mars 1955. La préparation des cétones correspondantes se fait suivant le procédé indiqué dans l'exemple B donné plus bas.

Les bis-phénols halobicycloheptényles substitués au méthylol sont de préférence préparés en faisant réagir le bis-phénol halobicycloheptényle non substitué de formule (I) donnée plus haut avec un formaldéhyde (tel que par exemple la solution

usuelle à 37 % de formaline) en présence d'un catalyseur alcalin. Le formaldéhyde et le bis-phénol sont de préférence combinés en quantités telles que l'on obtienne environ une mole et un excès molaire pouvant atteindre 5 à 10 % de formaldéhyde pour chaque atome de carbone de l'anneau soumis à réaction. On obtient ainsi, comme préféré, un composé substitué au monométhylol en utilisant les réactifs à égalité molaire, les composés substitués au diméthylol étant obtenus en prenant deux moles de formaldéhyde par mole de bis-phénol, etc.

Les catalyseurs alcalins employés pour cette réaction sont de préférence les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux utilisés et en quantités comprises entre environ 0,1 % et 10 % du poids des corps en réaction.

Des solvants peuvent aussi être utilisés pour la préparation des bis-phénols substitués au méthylol. Les solvants compatibles avec le phénol, tels le méthanol, l'éthanol, les cétones, etc., conviennent. La quantité de solvant à utiliser peut varier, en général, entre 10 % et 60 % du poids des corps en réaction.

La température de réaction dépend de la vitesse de réaction que l'on veut obtenir. Cette réaction progresse lentement aux températures égales ou inférieures à la température ambiante et plus rapidement aux températures plus élevées. Les vitesses de réaction préférables sont obtenues en conduisant la réaction à une température comprise entre 50 et 100 °C.

Après terminaison de la réaction, le catalyseur alcalin est neutralisé par l'addition d'un composé acide, acide sulfurique ou acide chlorhydrique dilué, et le solvant est éliminé par distillation.

Les bis-phénols halobicycloheptényles substitués au méthylol peuvent être transformée en éthers glycidyliques comme il a été indiqué plus haut. Un éther glycidylique préféré est l'éther diglycidylique du (hydroxyphényl) - (3 - méthylolhydroxyphényl) - [1,4,5,6,7,7 - hexachloro - (2,2,1) - 5 - heptène - 2] - méthane.

Les polyéthers glycidyliques renfermant un halogène et décrits ci-dessus sont des composés de grande utilité et ne propageant pas les flammes pouvant être utilisés pour la préparation de produits résineux en raison de leur structure moléculaire et de leurs propriétés : les atomes halogènes ne sont présents que dans la fraction halobicycloheptényle et, par suite, n'inhibent ni les fonctions ni la réactivité des groupes époxydes réactifs. Les atomes halogènes eux-mêmes sont notablement distants des atomes d'hydrogène présents dans la molécule et de ce fait la possibilité de réactions entre ces atomes qui donneraient des halogénures d'hydrogène extrêmement corrosifs est minimisée. De plus, ces polyéthers glycidyliques contiennent un nombre relativement élevé d'halogènes par molécule ce qui

leur donne un pouvoir retardateur des flammes élevé par unité de poids de la résine. D'autre part, les résines cuites obtenues en partant des compositions objets de l'invention ont un point de déformation par la chaleur élevé, supérieur dans de nombreux cas à celui des résines polymères usuelles dérivées de l'éther diglycidyle du bis-phénol A.

Les autres composants des polyépoxydes de l'invention sont les polyéthers glycidyliques bien connus du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl)propane, les préférés parmi ces polyépoxydes sont ceux se présentant sous forme liquide, et de faible poids moléculaire.

Pour la préparation des compositions résineuses de l'invention à base de polyépoxydes et s'opposant à la propagation des flammes, les deux polyéthers glycidyliques définis plus haut sont mélangés ensemble. La proportion relative des deux polyépoxydes n'a aucun caractère critique. Toutefois, le mélange doit contenir au moins 10 % du polyéther glycidylique halogéné pour que la composition finale polymère ait le pouvoir retardateur des flammes désiré. D'une façon générale, 80 % en poids environ au maximum de ce polyépoxyde suffisent pour préparer des résines ininflammables et environ 10 à 60 % en poids suffisent habituellement.

Les deux polyéthers glycidyliques peuvent être combinés par tout moyen approprié puisqu'ils sont mutuellement compatibles en toutes proportions. En général, l'un des composants, ou les deux, sont liquides, et la composition peut être préparée par simple mélange. Si un ou plusieurs des composants sont des liquides très épais ou des solides, il est en général préférable de les chauffer avant ou pendant le mélange. Divers solvants ou diluants qui s'évaporeront avant ou pendant la cuisson, peuvent être ajoutés pour faciliter la préparation, et sont d'un intérêt particulier dans la préparation de pellicules et de stratifiés sur formes en « couches humides ». Parmi les solvants convenant, on peut citer les hydrocarbures, tels le xylène et le benzène, les distillats des huiles de pétrole et produits similaires. Il est aussi avantageux dans certains cas d'utiliser comme diluant un composé monoépoxyde liquide, tel que les éthers glycidyliques du butyle, du phényle, d'amyle et d'allyle, et les esters glycidyliques liquides des acides mono-carboxyliques. Les nitriles, tels que l'acétonitrile et l'acrylonitrile, peuvent être aussi utilisés avec avantage comme solvant ou diluant.

Les mélanges de ces deux polyéthers glycidyliques sont cuits par l'action d'un agent de cuisson ou d'un durcissant. Parmi les agents de cuisson, on peut citer les alcalis, tels la soude et la potasse; les phénoxydes alcalins, tels le phénoxyde de sodium; les acides et les anhydrides carboxyliques, tels les anhydrides phtalique, tétrahydrophtalique, hexahydrophtalique, méthylique « Nadic », chlorendique,

pyromellitique, trimellitique, succinique, maléique, octadécénylsuccinique, etc., et leurs mélanges; les acides dimères ou trimères dérivés des acides gras insaturés, et analogues; les halogénures métalliques de Friedel-Crafts tels le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, le trifluorure de bore ainsi que les complexes qu'ils donnent avec les éthers, les anhydrides acides, les cétones, les sels de diazonium, et ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.824.083 du 27 décembre 1955; les sels tels que le fluoborate de zinc, le perchlorate de magnésium, le fluosilicate de zinc; l'acide phosphorique et ses esters partiels, y compris l'orthophosphate de *n*-butyle, l'orthophosphate de diéthyle et le tétraphosphate d'hexaméthyle; les composés amino-aromatiques et hétérocycliques et les polyamines, tels par exemple l'éthylène - diamine, la diéthylène - triamine, la triéthylène - tétramine, la tétraéthylène - pentamine, le dicyandiamide, la mélamine, la puridine, la cyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la benzylamine, la diéthylaniline, la triéthanolamine, la pipéridine, la *N* - (aminoéthyl)pipérazine, les diamines du *N,N* - dialcoyl - 1,3 - propane, la dicyclohexylamine, la pyrrolidine, la 2 - méthylpyrrolidine, la 2,6 - diaminopyridine, le diaminodiphénylméthane, le *p,p'* - aminodiphényl - sulphone, le triaminobenzène, les ortho, para et métaphénylènes diamines, le diaminotoluène, le diamino - diphenyle, le diamino - stilbène, le 1,3 - diamino - 4 - isopropyl - benzène et analogues, et les produits d'addition solubles des amines et des polyépoxydes et leurs sels, ainsi que décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.651.589 du 25 octobre 1949 et n° 2.640.037 du 3 octobre 1951. A cette énumération on peut ajouter les amino-acides obtenus par réaction des acides polybasiques et des polyamines ainsi que décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.450.940 du 20 avril 1944 et n° 2.695.908 du 9 avril 1951.

Les agents de cuisson préférés sont les acides polycarboxyliques et leurs anhydrides, les amines primaires et secondaires aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et hétérocycliques, et, de préférence les polyamines et les produits d'addition des amines et des époxydes.

La quantité d'agent de cuisson à employer dépend du type de l'agent choisi. D'une façon générale, la proportion d'agent de cuisson peut varier entre 0,5 % et 200 % environ en poids calculée sur le mélange total des polyéthers glycidyliques. Les complexes d'amines tertiaires et de fluorure de bore sont employés de préférence en quantités variant de 0,5 à 20 % environ et les sels métalliques sont employés de préférence en quantités variant entre 1 % et 15 % environ. Les amines primaires et secondaires, les acides et les anhydrides sont, de préférence, employés en quantités comprises entre

0,6 et 1,5 équivalent, un équivalent étant la quantité suffisante pour donner un atome d'hydrogène actif ou un groupe carboxylique ou un groupe anhydride pour chaque groupe époxyde. Lorsque l'agent de cuisson utilisé est un anhydride, il est souvent désirable d'ajouter de petites quantités d'un activateur pour accélérer la cuisson (0,1 à 5 % du poids total de la composition). Parmi les activateurs appropriés, on peut citer les amines tertiaires, telles que la benzyldiméthylamine, les octoates, tels que l'octoate stanneux et l'octoate de zinc, les sulfures alcoyles, les phosphines, telles que les triphénylphosphines, les sels quaternaires d'ammonium, etc.

La cuisson des compositions décrites ci-dessus en vue d'obtenir les produits insolubles, infusibles et retardant la propagation des flammes désirés peut s'effectuer par simple mélange et dans les proportions données plus haut des agents de cuisson avec les compositions de la présente invention, ce mélange étant accompagné d'un chauffage. Les températures de cuisson se situent en général entre la température ordinaire et 250 °C environ, les limites précises de la température de cuisson dépendant de l'agent de cuisson qui a été choisi. Les agents de cuisson les plus actifs, tels que les polyamines (diéthylène-triamine par exemple) sont réactifs à basse température, température ambiante par exemple, jusqu'à environ 60 °C. Les matières moins actives, telles que les anhydrides et les acides polybasiques, doivent en général être chauffées entre 60 et 150 °C environ. D'autres agents, tels que les polyamines aromatiques par exemple, exigent des températures de cuisson d'au moins 60 °C et pouvant atteindre 250 °C.

Les compositions objets de l'invention sont susceptibles d'une grande variété d'applications. Le pouvoir retardateur des flammes que les compositions de l'invention confèrent aux produits cuits rendent ceux-ci très intéressants pour la préparation de revêtements protecteurs des mousses, des enrobages, des pièces moulées, des adhésifs, des compositions pour l'imprégnation des tissus et du papier, et produits analogues.

Pour la préparation de certains enduits, les compositions nouvelles de la présente invention peuvent être mélangées avec des solvants ou des diluants, des stabilisants et des charges, tels que les huiles, les résines, les goudrons, les brais, les distillats, et similaires, l'agent de durcissement étant ajouté ensuite. Les enduits préparés de cette façon peuvent durcir à température ambiante, ou bien leur durcissement peut être activé par chauffage.

Les produits de la présente invention peuvent aussi être utilisés pour la préparation d'enrobages et de pièces moulées ininflammables pour appareillages électriques. En pratique courante, ces compositions sont en général combinées avec le durcissant choisi, le mélange est versé dans le moule ou

le récipient contenant l'appareil électrique, moteur électrique ou autre, et on le laisse ensuite se prendre. Le durcissement peut aussi être activé par chauffage.

Les produits résineux de la présente invention peuvent aussi être utilisés pour préparer des mousses très utiles comme retardateurs de propagation des flammes. Pour cette application, les produits résineux de la présente invention sont, de préférence, combinés avec les agents choisis de durcissement, de formation de mousse, et autres, tels que les thixotropiques, les pigments, les stabilisants, et analogues. La formation de la mousse et le durcissement peuvent être obtenus soit en laissant le mélange au repos, soit en le chauffant.

Les produits résineux de la présente invention peuvent aussi être utilisés pour préparer des adhésifs et des compositions d'imprégnation de qualité. Dans ce genre d'application, il est en général désirable de combiner les produits de l'invention avec l'agent de durcissement choisi, un solvant ou un diluant approprié, tels l'acrylonitrile, l'acétonitrile, le crotonitrile, et avec les charges et les stabilisants désirés, puis d'appliquer le mélange sur la surface à couvrir. Les adhésifs préparés de cette façon peuvent être employés pour des collages divers, par exemple bois sur bois, métal sur métal, résine sur résine, et autres. Ces adhésifs peuvent durcir à la température ambiante ou bien leur durcissement peut être activé par chauffage.

Les exemples qui vont suivre sont donnés à titre purement explicatif et nullement limitatif. Les exemples 1, 2 et 5 feront mieux comprendre comment la présente invention peut être réalisée. La préparation des éthers polyglycidiques chlorés est décrite dans les exemples A, B et C. Les exemples 3 et 4 sont des exemples comparatifs. Toutes les parties indiquées dans ces exemples doivent s'entendre en poids.

*Exemple A.* — Préparation de l'hexa - halobicycloheptadiène bis-phénol.

Du phénol (1200 g) et du 1,2,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,1) - 5 - heptène - 2 - carboxaldéhyde (194,9 g) ont été mis dans un flacon en présence d'acide chlorhydrique gazeux et ont été chauffés à 50 °C pour quelques heures, puis à 80-90 °C pendant à peu près le même temps. Le phénol non entré en réaction a été extrait par distillation. Le produit obtenu (292 g, c'est-à-dire 92 % du poids théorique) a été récupéré puis lavé au *n*-heptène, filtré et séché. Le produit résineux obtenu a été identifié comme étant du bis(hydroxyphényl)-[1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,1) - 5 - heptène - 2] - méthane.

Préparation du polyéther diglycidylique du bis-phénol.

Dans un récipient à réaction de 2 litres ont été mis 150 g du bis-phénol préparé comme ci-dessus,

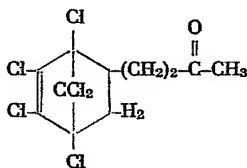
600 g d'épichlorhydrine, 180 g de méthanol et 40 g d'eau. Le mélange a été chauffé à la température de reflux (76 °C) et, lorsque cette température a été atteinte, une solution aqueuse de soude à 50 % a été rapidement ajoutée au mélange. Le reflux a été maintenu pendant environ une demi-heure, puis l'excès d'épichlorhydrine a été enlevé. Le contenu du récipient de réaction a été ensuite refroidi à 100 °C et 600 cm<sup>3</sup> de méthyl - isobutyl - cétone et 500 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de soude à 5 % ont été ajoutés au mélange. Ce mélange a été ensuite maintenu au reflux pendant une demi-heure, puis la phase aqueuse a été séparée de la phase organique et cette dernière a été lavée d'abord avec 500 cm<sup>3</sup> de phosphate de sodium monobasique puis avec 500 cm<sup>3</sup> d'eau. Il a été ainsi obtenu 162 g d'un polyéther glycidyle solide de caractéristiques ci-après :

Chlore 34,7 (valeur calculée 34,8) ;

Equivalent époxyde pour 100 g 0,310 (valeur calculée 0,328) ;

620 ± 20 (valeur calculée 611).

*Exemple B.* — La préparation d'un bis-phénol par le procédé ci-dessus a été répétée mais le composé carbonylé 4(1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo - (2,2,1) - 5 - heptène - 2) - butane - 2, de formule :



et préparé en faisant réagir des quantités molaires égales d'hexachlorocyclopentadiène et d'hexachlorocyclo - 5 - hexène - 2 à 135 °C pendant 4 heures suivant le procédé décrit dans le « Journal of American Chemist Society », n° 76 (1954) pages 2709 et 2710, a été utilisé en lieu et place de l'aldéhyde. Le produit bis - phénolique obtenu était du 2,2 - bis(hydroxyphényl) - 4 - 1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,1) - 5 - heptène - 2] - butane.

Le bis-phénol ainsi préparé a été transformé en éther diglycidyle correspondant par le même procédé que celui indiqué plus haut. La résine résultante avait les caractéristiques suivantes :

Chlore en %, 29,8 (valeur calculée 32,6) ;

Equivalent époxyde pour 100 g, 0,282 (valeur calculée 0,307) ;

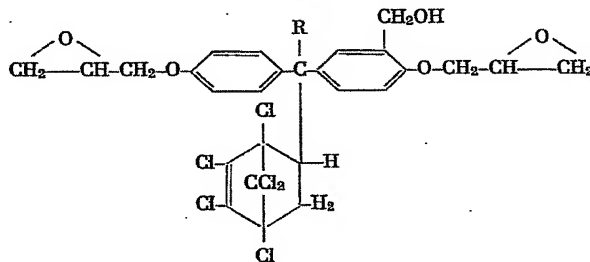
Poids moléculaire, 642 ± 20 (valeur calculée 652).

*Exemple C.* — Une mole (499 g) de bis(hydroxyphényl) - [1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,1) - 5 - heptène - 2] - méthane ont été dissous dans 10 moles (320 g) de méthanol, et il a été ajouté à cette solution 81 g (1 mole) de formaldéhyde à 37 % et 40 g (1 mole) dissous dans 45 g d'eau. Le mélange a été maintenu à température de reflux pendant 40 minutes. Le bis - phénol méthylolé obtenu a été dissous dans 400 g de méthanol et 2 000 g d'épichlorhydrine. Cette solution a été chauffée à 60 °C et 40 g de soude dissous dans 45 g d'eau ont été ajoutés. Le mélange en réaction a été maintenu à température de reflux pendant une demi-heure puis les matières volatiles ont été extraites par chauffage à 120 °C et application d'une pression absolue de 15 mm de mercure. Le produit a été ensuite dissous dans 150 cm<sup>3</sup> de méthyl - isobutyl - cétone puis, après addition d'un litre d'une solution de soude à 5 %, le mélange a été laissé en réaction pendant une demi-heure à 50 °C. La phase organique a été ensuite séparée et lavée avec 1 litre d'une solution aqueuse à 5 % de phosphate monosodique. Après séparation des couches, le solvant a été extrait par chauffage à 125 °C sous une pression absolue de 2 mm de mercure. Il a été ainsi obtenu 584 g, c'est-à-dire 91 % du poids théorique (641 g) d'une résine liquide visqueuse de composition suivante :

	Résultats de l'analyse	Valeurs théoriques calculées
Equivalent époxyde, pour 100 g.	0,286	0,313
Equivalent hydroxyle, pour 100 g.	0,16	0,156
Chlore, % en poids.....	29,7	33,2

Ce composé était un mélange de polyéthers glycidyliques.

Le constituant prédominant était un éther diglycidyle de formule :





*Exemple 1.* — Préparation des mélanges de polyépoxydes et des produits cuits.

50 parties de chacun des polyéthers diglycidyliques chlorés des exemples A et B ont été mélangées séparément avec 50 parties d'un polyéther glycidylique liquide du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl)propane ayant les caractéristiques suivantes :

Poids moléculaire moyen (approximatif), 380;  
Teneur en hydroxyles, équivalent OH/100 g, 0,06;

Équivalent époxyde pour 100 g, 0,52-0,55.

11 parties de méta - phénylène - diamine ont été ajoutées à chacun des deux mélanges. Ces mélanges ont été ensuite intimement mélangés et chauffés pendant une heure à 100 °C, puis pendant 24 heures à 180 °C. Les résines ainsi obtenues étaient dures, non flexibles, et leur température de déformation était de 190-195 °C. Ces résines ont été soumises aux essais prescrits par la norme ASTM-D 635-63, et ces essais ont montré que ces résines exercent un effet retardateur sur la propagation des flammes.

*Exemple 2.* — Le procédé de cuisson indiqué ci-dessus a été répété avec un mélange composé de 40 parties d'anhydride méthylique « Nadic » et d'une partie de benzyldiméthylamine comme agent durcisseur. Les résines obtenues après durcissement contenaient 25 % de chlore et ne supportaient pas les flammes. Leur point de déformation était de 180-185 °C.

*Exemple 3.* — 100 parties du polyéther glycidylique du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl) - propane de l'exemple 1 ont été cuites avec la quantité stoechiométrique de méta - phénylène - diamine comme à l'exemple 1 (14 parties) et suivant le même horaire de cuisson; la résine obtenue avait un

point de déformation par la chaleur de 150-160 °C et n'avait aucun pouvoir retardateur sur la propagation des flammes.

*Exemple 4.* — 100 g d'éther glycidylique du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl) - propane de l'exemple 1 ont été cuits avec 90 g d'anhydride méthylique « Nadic » à 200 °C pendant 4 heures. Le produit cuit obtenu ne présentait aucun pouvoir retardateur de la propagation des flammes.

*Exemple 5.* — Un mélange de 70 g d'éther glycidylique de l'exemple C, 30 g de polyéther glycidylique liquide du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl)propane de l'exemple 1 et 10 g de méta - phénylène - diamine a été cuit comme suit :

A. 2 h à 80 °C + 2 h à 150 °C;

B. 2 h à 80 °C + 2 h à 150 °C + 4 h à 200 °C.

Les points de déformation sous l'effet de la chaleur de ces résines étaient respectivement 135 et 167 °C. Les résines cuites s'éteignaient spontanément en présence d'une flamme.

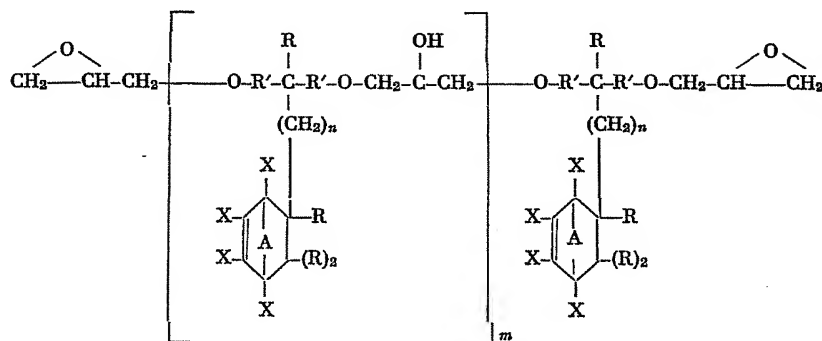
Bien entendu la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, mais s'étend à toutes les variantes conformes à son esprit.

#### RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Une composition polyépoxyde, transformable par l'action d'un agent de cuisson constitué par une résine époxyde en une résine présentant un pouvoir retardateur de la propagation des flammes, et constituée par un mélange de :

1° 10 à 80 % en poids d'un polyéther glycidylique de formule :



dans laquelle chacun des R' est pris indépendamment dans le groupe constitué par les groupes phényléniques et les groupes phényléniques substitués au méthylol, chacun des R est pris indépendamment dans le groupe constitué par l'hydrogène et les groupes alcoyles porteurs de 1 à 4 atomes de carbone, X représente le chlore ou le brome, A est pris

dans le groupe formé par les radicaux -CX<sub>2</sub>- et -CH<sub>2</sub>-, n est un nombre entier de 0 à 6 et m est un nombre de 0 à 10; et

2° 90 à 20 % en poids d'un polyéther glycidylique du 2,2 - bis(4 - hydroxyphényl)propane.

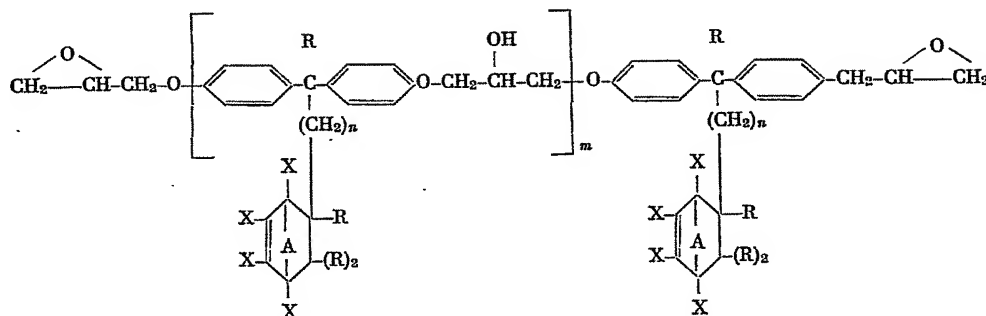
2° Des modes de réalisation de cette composition polyépoxyde comportant les particularités sui-

[1.476.073]

— 8 —

vantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le composant 1° a la formule suivante :

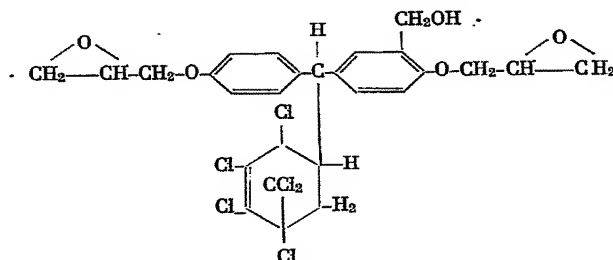


dans laquelle chacun des R est pris indépendamment dans le groupe formé par l'hydrogène et les groupes alcoyles porteurs de 1 à 4 atomes de carbone, X représente le chlore ou le brome, A est pris dans le groupe constitué par les radicaux  $\text{-CH}_2\text{-}$  et

$\text{-CX}_2\text{-}$ , n est un nombre entier de 0 à 6 et m est un nombre entre 0 et 10;

b. Le composant 1° est l'éther diglycidyle du bis - (hydroxyphényl) - [1,4,5,6,7,7 - hexachlorobicyclo(2,2,2,1) - 5 - heptène - 2] - méthane;

c. Le composant 1° a la formule :



3° Procédé pour la préparation d'une résine présentant un pouvoir retardateur sur la propagation des flammes, ce procédé comportant les opérations consistant à mélanger et à mettre à réaction une composition suivant paragraphe 1° et 2° ci-dessus avec un agent de cuisson époxyde pris dans le groupe formé par les polyamines, les amino - polyamides, les acides polycarboxyliques et leurs anhydrides, le trifluorure de bore et ses complexes et sels des métaux polyvalents.

4° A titre de produit nouveau, toute résine présentant un pouvoir retardateur de la propagation des flammes et préparée suivant le procédé du paragraphe 3°.

Société dite :

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ N. V.

Par procuration :

P. REGIMBEAU, J. CORRE & Y. PAILLET